



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO SISTEMA LZAS PARA USO COMO SELANTE DE
PaCOS**

SAMARA MELO VALCACER

Orientador: Uilame Umbelino Gomes

Dissertação n° 95/PPgCEM

Natal/RN
Março de 2012

SAMARA MELO VALCACER

**ESTUDO DA VIABILIDADE DO SISTEMA LZAS PARA USO COMO
SELANTE DE PaCOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes

Natal/RN
Março de 2012

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Valcacer, Samara Melo.

Estudo da viabilidade do sistema LZAS para uso como selante de PaCOS /
Samara Melo Valcacer. – Natal, RN, 2011.

61 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Uilame Umbelino Gomes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro
de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais.


1. Vitrocerâmica - Dissertação. 2. Sistema LZAS - Selante – Dissertação. 3.
Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) - Dissertação. 4. Isolante elétrico -
Dissertação. 5. Processamento de materiais a partir do pó – Dissertação. I. Gomes,
Uilame Umbelino. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

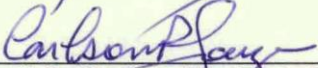
CDU 666.295

ATA DA REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA **Samara Melo Valcacer** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

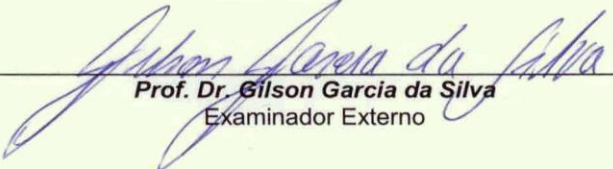
Aos vinte e dois dias do mês de março de dois mil e doze, às oito horas, na Sala de Aulas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulado "**ESTUDO DA VIABILIDADE DO SISTEMA LZSA PARA USO COMO SELANTE DE PaCOS**" da mestranda Samara Melo Valcacer, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Uílame Umbelino Gomes (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Carlson Pereira de Souza (Examinador Interno) - UFRN e Gilson Garcia da Silva (Examinador Externo) - IFRN. Inicialmente, o Orientador expôs ao público presente o roteiro formal da Defesa de Dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, o Presidente da Banca passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, o Presidente da Banca solicitou aos presentes e à mestranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O Presidente da Banca solicitou o retorno da candidata e do público e em seguida foi comunicado que a aluna Samara Melo Valcacer foi APROVADA, na Defesa de Dissertação de Mestrado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Dissertação deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 30 dias; contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, a candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Dissertação de Mestrado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela candidata ao título.



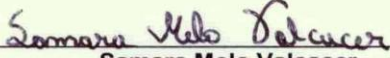
Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes
Orientador e Presidente da Banca



Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Examinador Externo



Prof. Dr. Gilson Garcia da Silva
Examinador Externo



Samara Melo Valcacer
Candidata

Aos meus pais, Francisco e Ednalva. As minhas irmãs, Sâmya e Samyra. Pois são os maiores presente que a vida poderia me agradecer, pelos valores, zelo, por todo o amor e confiança que a mim sempre foi depositada. A minha família dedico este trabalho, com os meus mais sinceros agradecimentos e minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes, pela orientação, oportunidade, confiança e boa vontade que sempre pude contar durante o desenvolvimento do projeto;

Ao Prof. Dr. Wilson Acchar, pela ideia da pesquisa, interesse e disponibilidade pelo projeto. Bem como, pela concessão de bolsa e disponibilização do seu laboratório para realização da parte prática do trabalho;

A todo quadro docente do PPgCEM pelos ensinamentos e disponibilidade em ajudar;

Aos secretários do PPgCEM, sempre tão gentis, por tantas ajudas;

Ao Prof. Dr Tarso, pela realização das medidas elétricas;

Ao NUPGN, pelas análises químicas, de MEV e DRX;

A todos os integrantes que passaram durante esse período no LMCME. Em especial a Ariadne, Gilberto e Murilo pelo zelo não só pelo laboratório, e sim pelo real interesse e disponibilidade em ajudar;

Aos alunos de IC do LMCME que sempre se mostraram disponíveis, são eles: Caio, Ramiro, Arthur, Indira, Iêda, Camilla e Bruno. Em especial a Mariana Chianca, aluna voluntária do projeto, por acreditar no meu trabalho, pela disponibilidade e pela amizade;

Aos colegas Fábio e Samuel que tanto me ajudaram durante suas passagens pelo LMCME;

Aos colegas do LaPFiMC pela disponibilidade e boa vontade. Em especial a Clawsio, o qual solicitei tantas vezes no decorrer dessa pesquisa e sempre fui atendida.

Aos colegas do LabPlasma pelo paciência e ajuda durante as análises de DRX e pela companhia sempre agradável. Em especial, Marina, Haroldo, Duciane, Nara, Marcio, Raquel, Natalia, Arlindo e Jussier;

Aos amigos Flanelson e Tércio, pela disponibilidade de ouvir, a boa vontade de ajudar e pela companhia que é sempre muito prazerosa.

RESUMO

Pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são sistemas capazes de converter energia de uma reação química diretamente em energia elétrica de maneira limpa, silenciosa e se diferenciam das demais técnicas por ter todos os seus componentes no estado sólido. Suas configurações geométricas mais comuns são: a tubular e a planar. A geometria planar além dos componentes usuais (anodo, catodo e eletrólito) necessita de interconectores e selantes. E a busca por materiais adequados para esses componentes é atualmente o maior desafio encontrado para a produção das pilhas. Os selantes precisam apresentar estabilidade química em altas temperaturas, provocar isolamento elétrico e ter coeficiente de dilatação térmica compatível com os demais componentes. Por apresentarem essas características os materiais vitrocerâmicos são os mais recomendados para a aplicação. Neste trabalho fez-se o estudo da substituição parcial da ZrO_2 pela Al_2O_3 no sistema LZS visando a formação do sistema LZAS, isso com a adição 10, 20 e 30% em massa de espodumênio natural. As composições foram fundidas a uma temperatura de $1500^\circ C$ e depois resfriadas rapidamente com o objetivo de continuarem amorfas. Cada composição foi moída para obtenção de um pó com diâmetro médio de aproximadamente $3\mu m$ e caracterizada pelas técnicas de DRX, FRX, MEV, dilatometria e granulometria. Posteriormente as amostras foram preparadas por compactação e tratadas termicamente com temperaturas no intervalo entre $700-1000^\circ C$, com patamar de 10min e 1h. As análises para as amostras tratadas foram: dilatometria, DRX, FRX, condutividade elétrica e aderência. Os resultados apontam para a viabilidade do sistema LZAS para uso como selante uma vez que apresentaram bons resultados como isolante elétrico, aderiram a um material com coeficiente de dilatação térmica (α) semelhante a dos componentes de uma PaCOS e apresentaram fases cristalinas estáveis.

Palavras-Chave: LZAS. α . selante. PaCOS.

ABSTRACT

Cells the solid oxide fuel are systems capable to directly convert energy of a chemical reaction into electric energy in clean, quiet way and if its components in the solid state differentiate of excessively the techniques for having all. Its more common geometric configurations are: the tubular one and to glide. Geometry to glide beyond the usual components (anode, cathode and electrolyte) needs interconnect and sealant. E the search for materials adjusted for these components is currently the biggest challenge found for the production of the cells. The sealants need to present chemical stability in high temperatures, to provoke electric isolation, to have coefficient of compatible thermal expansion with the excessively component ones. For presenting these characteristics the glass-ceramics materials are recommended for the application. In this work the study of the partial substitution of the ZrO_2 for the Al_2O_3 in system LZS became it aiming at the formation of system LZAS, this with the addition of natural spodumene with 10, 20 and 30% in mass. The compositions had been casting to a temperature of $1500^\circ C$ and later quickly cooled with the objective to continue amorphous. Each composition was worn out for attainment of a dust with average diameter of approximately $3\mu m$ and characterized by the techniques of DRX, FRX, MEV, dilatometric analysis and particle size analysis. Later the samples had been conformed and treated thermally with temperatures in the interval between $700-1000^\circ C$, with platform of 10 minutes and 1 hour. The analyses for the treated samples had been: dilatometric analysis, DRX, FRX, electrical conductivity and tack. The results point with respect to the viability of the use of system LZAS for use as sealant a time that had presented good results as isolating electric, they had adhered to a material with similar α of the components of a SOFC and had presented steady crystalline phases.

Key Word: LZAS. α . sealant. SOFC

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Mapa de recursos naturais do RN (FAPERN, 2008).	16
7Figura 2 -	Representação de uma PaCOS com design tubular	21
Figura 3 -	Representação de uma PaCOS com design planar	21
Figura 4 -	Representação de uma pilha PaCos	22
Figura 5 -	Curva da TxV para materiais cristalinos e amorfos	25
Figura 6 -	Diagrama de fases do Sistema Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (SACMI, 1986)	30
Figura 7 -	Fluxograma do procedimento experimental da pesquisa	33
Figura 8 -	Difratograma de Raio X do Espodumênio Natural	40
Figura 9 -	Difratograma de Raio-X das fritas	41
Figura 10 -	Estudo da moagem no sistema LZAS20%	42
Figura 11 -	MEV da composição LZAS10% com aumento de 2000X	43
Figura 12 -	Análise de granulometria da composição LZAS10% com 4 h de moagem	43
Figura 13 -	MEV da composição LZAS30% com aumento de 1000X	43
Figura 14 -	Análise de granulometria da composição LZAS30% com 4 h de moagem	43
Figura 15 -	Análise dilatométrica da composição LZAS30% sem tratamento térmico	44
Figura 16 -	Difratogramas das composições tratadas termicamente durante 10 min	47
Figura 17 -	Difratogramas da composição LZAS20% tratada termicamente durante 1 h	48
Figura 18 -	Difratogramas da composição LZAS30% tratada termicamente durante 1 h	49
Figura 19 -	Difratogramas das composições tratadas termicamente durante 1 h. Onde, E: Espodumênio-βss e ZS: Silicato de Zircônio	50
Figura 20 -	Curva de condutibilidade elétrica das composições tratadas a 900 °C durante meia hora.	51
Figura 21 -	MEV da composição LZAS10% tratada a 800 °C	52

Figura 22 - MEV da composição LZAS20% tratada a 800 °C	52
Figura 23 - MEV da composição LZAS30% tratada a 800 °C	52
Figura 24 - Resultado do ensaio de porosidade das composições tratadas a 800 °C	52
Figura 25 - MEV da composição LZAS10% tratada a 900 °C por 10 min	53
Figura 26 - MEV da composição LZAS10% tratada a 800 °C	53
Figura 27 - MEV da Composição LZAS10% tratada a 1000°C	53
Figura 28 - MEV da composição LZS + Al ₂ O ₃	54
Figura 29 - MEV da composição LZAS10% + Al ₂ O ₃	54
Figura 30 - MEV da composição LZAS20% + Al ₂ O ₃	54
Figura 31 - MEV da composição LZAS30% + Al ₂ O ₃	54
Figura 32 - MEV da composição LZS + Al ₂ O ₃	55
Figura 33 - MEV da composição LZAS10% + Al ₂ O ₃	55
Figura 34 - MEV da composição LZAS10% + Al ₂ O ₃	55
Figura 35 - MEV da composição LZAS10% + Al ₂ O ₃	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	α dos componentes de uma PaCOS	16
Quadro 2 -	Comparativo ente os diferentes tipos de pilhas	20
Quadro 3 -	Propriedades físicas e tecnológicas de vitrocerâmicas e vidros. (LEONELLI, et al (2006)	28
Quadro 4 -	Sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial (BEALL, 1984)	28
Quadro 5 -	Composição química das matérias-primas	34
Quadro 6 -	Quantidade de matéria-prima para obtenção das fritas	34
Quadro 7 -	Composição química do espodumênio natural	40
Quadro 8 -	Composição molecular média do espodumênio	40
Quadro 9 -	Resultado da análise granulométrica com 4h de moagem	42
Quadro 10 -	Composição química dos vidros investigados	44
Quadro 11 -	Propriedades térmicas das fritas investigadas	45
Quadro 12 -	α das composições	46

LISTA DE ABREVIATURAS

AFC	Célula Combustível Alcalina
α	Coefficiente de Dilatação Térmica
DMFC	Célula Combustível de Metano Direto
DRX	Difratometria de Raio-X
FRX	Fluorescência de Raio-X
PaCOS	Pilha a Combustível de Óxido Sólido
PAFC	Célula Combustível de Carbono Fundido
PEMFC	Célula Combustível Membrana de Troca de Prótons
LAS	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
LZS	$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$
LZAS	$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RPM	Rotações por Minuto
SOFC	Célula Combustível de Óxido Sólido
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Cristalização
T_s	Temperatura de Amolecimento Dilatométrico

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Porosidade	33
Equação 2 -	Resistividade Elétrica	34
Equação 3 -	Condutividade Elétrica	35

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1.	Pilha a Combustível de Óxido Sólido	20
2.1.1.	Definição	20
2.1.2.	Classificação de acordo com a temperatura de trabalho	20
2.1.3.	Classificação de acordo com a geometria da pilha	21
2.1.4.	Componentes da PaCOS	22
2.1.4.1.	Catodo	23
2.1.4.2.	Eletrólito	23
2.1.4.3.	Anodo	23
2.1.4.4.	Selantes e Interconectores	23
2.2.	Vidros	24
2.2.1.	Definição	24
2.3.	Vitrocerâmicas	26
2.3.1.	Definição	26
2.3.2.	Sinterização	26
2.3.3.	Cristalização	27
2.3.4.	Principais Características das Vitrocerâmicas	27
2.3.5.	Principais Aplicações	28
2.3.6.	Sistemas Vitrocerâmicos a Base de Lítio	29
2.3.6.1.	Vitrocerâmica Baseada no Sistema LAS	29
2.3.6.2.	Vitrocerâmica Baseada no Sistema LZS	30
2.3.6.3.	Vitrocerâmica Baseada no Sistema LZAS	31
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1.	Obtenção das Fritas	34
3.1.1.	Matérias-Primas Utilizadas	34
3.1.2.	Processo de Fritagem	35
3.2.	Técnicas de Caracterização Empregadas nas Fritas	35
3.2.1.	Moagem e Tamanho de Partículas	35
3.2.2.	Difratograma de Raio X das Fritas	35
3.2.3.	Análise Química	35
3.2.4.	Confecção dos Corpos de Prova	36
3.2.5.	Dilatometria das Fritas	36
3.3.	Tratamento Térmico	36
3.4.	Técnicas de Caracterização Empregadas nas Amostras Sinterizadas	36
3.4.1.	Comportamento do Material Durante a Sinterização	36
3.4.1.1.	Porosidade	36
3.4.2.	Dilatometria das Amostras Tratadas Termicamente	37
3.4.3.	Difratograma de Raio-X das Amostras Tratadas Termicamente	37
3.4.4.	Teste de Aderência	37
3.4.5.	Análise Microestrutural	38
3.4.6.	Resistividade Elétrica	38

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1.	Caracterização do Espodumênio	40
4.2.	Caracterização das fritas	41
4.3.	Estudo do Efeito da Moagem nas Fritas	41
4.4.	Análise Química das Fritas	44
4.5.	Propriedades Térmicas das Composições	44
4.6.	Coefficiente de Dilatação Térmica	45
4.7.	Fases Presentes Após Tratamento Térmico	46
4.8.	Condutividade Elétrica das Fritas	50
4.9.	MEV das Composições Tratadas Termicamente	52
4.10.	MEV do Teste de Adesão	54
5.	CONCLUSÕES	56
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS	59

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Em virtude o aquecimento global, um dos temas mais pesquisados são as energias limpas e renováveis. Muitos pesquisadores acreditam que a solução possa estar relacionada com o uso da energia proveniente do hidrogênio, isso devido a sua abundância no universo e as pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) que utilizam o hidrogênio como combustível apresentam-se como uma promissora alternativa, uma vez que, convertem com eficiência energia química em energia elétrica e tem como produto da reação a água. A desvantagem desse equipamento é sua complexidade, uma vez que é composto por vários componentes (anodo, catodo e eletrólito) que precisam ter características específicas e trabalhar bem quando unidos.

As PaCOS do tipo planar necessitam ainda de interconectores e selantes. Estes materiais desempenham funções importantes nas pilhas e tem que atender a rígidas especificações. Independente do projeto é necessário um empilhamento de células unitárias para se obter potências elevadas e, portanto, é necessária uma selagem ao longo das extremidades de cada célula unitária e entre o empilhamento e os distribuidores de gases (FLORIO et al., 2004)

Espera-se que o selante una os componentes da célula, seja inerte para que não haja reação entre os componentes constituintes da pilha, seja um isolante elétrico e tenha um coeficiente de dilatação térmico (α) compatível com o dos outros componentes da pilha.

Quadro 1 – Coeficiente de dilatação térmico (α) dos componentes de uma PaCOS (TIETZ, 1999)

Componentes da PaCOS	Valores de α ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)
Anodo	12
Catodo	11
Eletrólito	10
Interconector	10

Por apresentarem as características descritas acima, os vidros e vitrocerâmicas são os materiais mais indicados para uso como selante. Esta escolha está fortemente relacionada ao fato desses materiais apresentarem uma temperatura de transição vítrea, pois o selante deve ao

mesmo tempo ser fluido para realizar a selagem e apresentar uma resistência mecânica suficiente para sustentar a integridade mecânica da pilha após a cristalização.

As vitrocerâmicas baseadas no sistema LAS e LZS são amplamente utilizadas pela possibilidade de apresentarem fases como: espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), responsável por características, como: controle dimensional adequado e uma boa estabilidade química. Pretendo-se unir essas duas características, para produção do selante, propõe-se o sistema LZAS.

Uma alternativa para obtenção do sistema LZAS é a adição de alumina (Al_2O_3) no sistema LZS, já que poderia formar-se a fase cristalina espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). E neste trabalho a adição de alumina ao sistema deu-se pela adição do espodumênio natural. Este que é um mineral é encontrado nos depósitos de pegmatitos na Região do Seridó do Estado do Rio Grande do Norte.

O espodumênio é proveniente da garimpagem, como subprodutos da produção dos minerais industriais, principalmente feldspato, caulim e gemas. Apesar de atualmente não haver produção de minerais de lítio no Rio Grande do Norte algumas regiões do estado, como Carnaúba dos Dantas e Parelhas, chegaram a produzir nas décadas de 70 e 80, em torno de 600 t/ano de espodumênio, mostrando assim um potencial extrativista do mineral. A mina Salgadinho, em Carnaúba dos Dantas, foi a maior produtora de espodumênio (ANUARIO FAPER, 2008; FORTE, 1994).

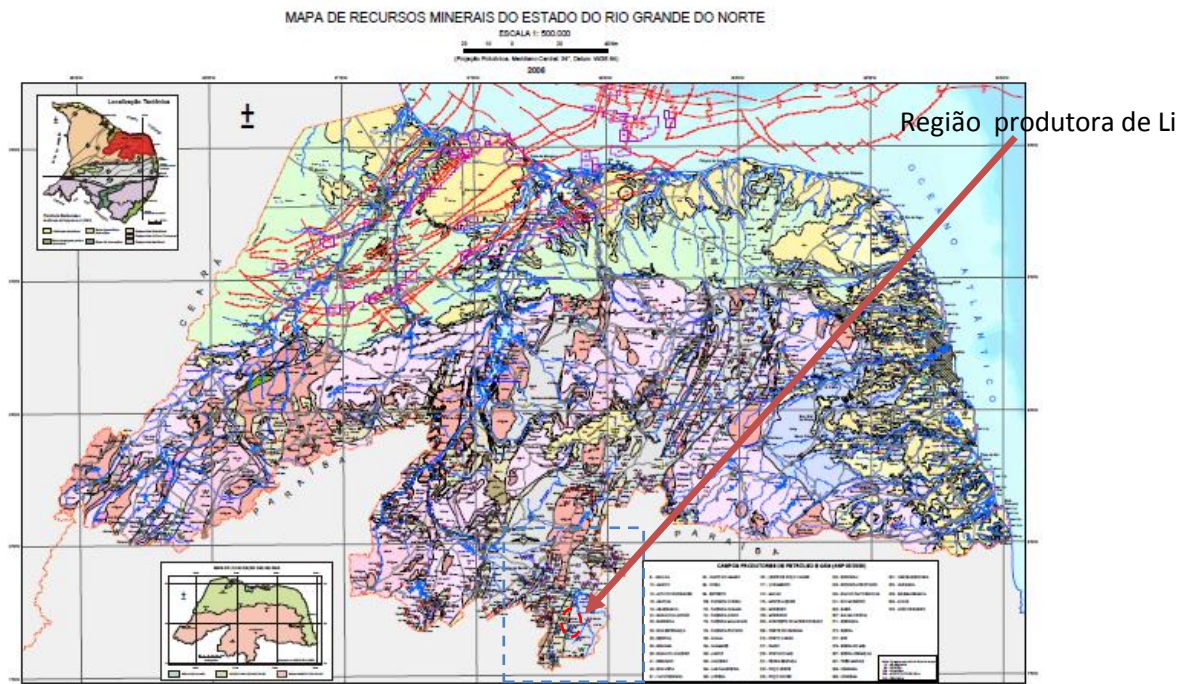


Figura 1. Mapa de recursos naturais do RN (FAPER, 2008).

Nesta pesquisa foi investigado a viabilidade do uso do sistema vitrocerâmico LZAS como selante para PaCOS. Para isto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Estudar o efeito da substituição parcial da ZrO_2 pela Al_2O_3 no sistema LZAS;
2. Caracterizar o sistema LZAS;
3. Estudar a viabilidade do sistema LZAS como selante para PaCOS.

Além desta introdução, este trabalho que segue as normas da ABNT, apresenta no capítulo 2 uma fundamentação teórica, no capítulo 3 os materiais e métodos utilizados na pesquisa, no capítulo 4 as discussões pertinentes, no capítulo 5 as conclusões seguidas de sugestões de trabalhos futuros e referências.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PILHA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO

2.1.1 Definição

As pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS) são equipamentos eletroquímicos os quais convertem energia de uma reação química diretamente em eletricidade, gerando calor como subproduto, por meio de uma reação de óxido-redução. Como o produto da reação é a água, as pilhas são consideradas uma fonte de energia limpa, tendo como vantagem também o fato de não apresentarem ruídos durante seu funcionamento (FUEL CELLS, HANDBOOK 2004; STAMBUOLI et al., 2004; SIMWONIS et al., 2002). A principal diferença entre esse dispositivo e as outras pilhas a combustível é que as PaCOS são contituidas por todos os componentes no estado sólido (FLORIO et al., 2007).

Quadro 2. Estudo comparativo entre os diferentes tipos de pilhas (AMADO, R, S. et al, 2006)

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC/PaCOS
Temp. de operação (°C)	65-220	60-120	60-120	160-220	500-800	500-1000
Íon transportado no eletrólito	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁺²	O ⁻²
Aplicações	Transportes, militares, espaciais e sistema de estocagem de energia			Sistemas descentralizados	Transportes e sistemas descentralizados	

2.1.2 Classificação de Acordo com a Temperatura de Trabalho

As pilhas do tipo óxido sólido ainda podem receber uma subclassificação de acordo com sua temperatura de operação: Pilha a combustível de óxido sólido de alta temperatura

(HT-SOFC) que trabalha entre 800-1000 °C e a pilha a combustível de óxido sólido de intermediárias temperaturas (IT-SOFC) que trabalha entre 500-800 °C (KORDESCH, SIMADER, 1996; HUIJSMANS et al., 1998).

A temperatura de operação das células está diretamente relacionada com a eficiência, que pode alcançar 45%-50% para temperaturas intermediárias de trabalho (SINGHAL, 1999) e uma eficiência superior a 80% para altas temperaturas de trabalho (YOKOKAWA et al., 2008). Sendo essa alta eficiência energética uma das maiores vantagens no uso das PaCOS.

2.1.3 Classificação de Acordo com a Geometria da Pilha

Uma mesma PaCOS pode ser configurada de diversas formas. As geometrias mais comuns usadas hoje são a tubular e a planar.

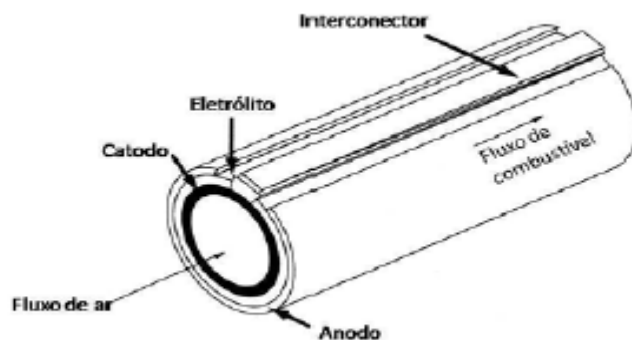


Figura 2. Representação de uma PaCOS com design tubular (SINGHAL, 2000)

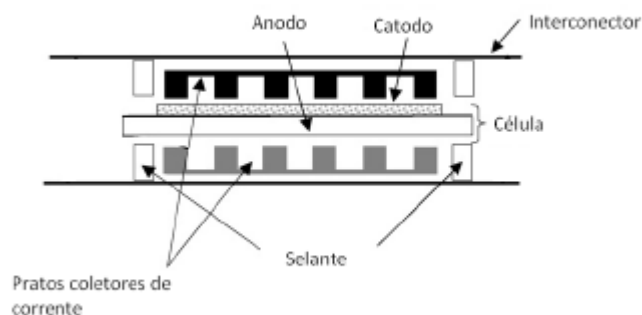


Figura 3. Representação de uma PaCOS com design planar (NIELSEN et al., 2006)

A PaCOS tubular é considerada, em relação ao período de operação, uma das configurações mais desenvolvidas, podendo acumular mais de 40000 horas de operação com uma baixa degradação (ROGÉRIO, 2010). O design planar traz como desvantagem necessitar de pesquisas de materiais com propriedades adequadas para uso como selantes e interconectores.

O que justifica esse investimento em pesquisas por materiais adequados para PaCOS do tipo planar é sua alta eficiência e baixo custo quando comparada com a PaCOS de designer tubular, isso devido ao seu fácil empilhamento e ao caminho que a corrente percorre ser menor quando comparado com as outras configurações, aumentando assim seu desempenho.

2.1.4 - Componentes da PaCOS

A figura 4 demonstra o princípio de uma pilha de hidrogênio/oxigênio em eletrólito ácido. O anodo é suprido com hidrogênio assim como o gás combustível o qual é eletronicamente dividido em prótons e elétrons na interface eletrodo/eletrólito. Os elétrons que desempenham trabalho elétrico externo chegam ao catodo e reduzem o oxigênio em água na interface do eletrodo/eletrólito.

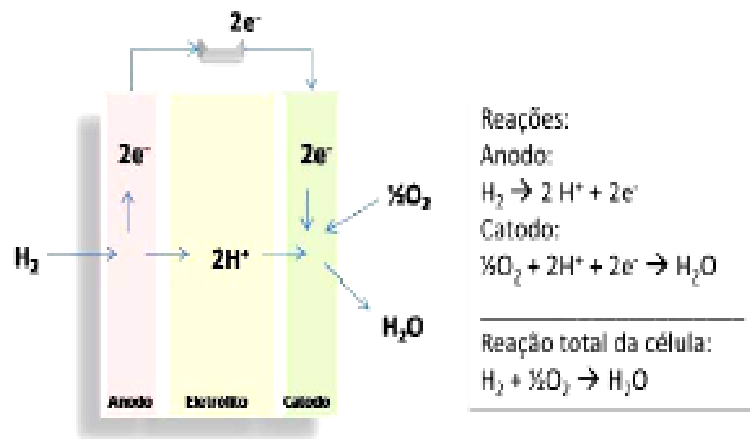


Figura 4. Representação do funcionamento da PaCOS

2.1.4.1 – Catodo

O catodo deve atender bem as exigências de ser um bom condutor elétrico, ter alta atividade catalítica para redução de íons de oxigênio, podendo assim gerar energia para a célula (FLORIO, et al., 2006), além de compatibilidade com os outros elementos da célula, α e porosidade para facilitar o transporte de oxigênio. Atualmente, os materiais mais solicitados para confecção dos catodos em pilhas do tipo óxido sólido são as perovskitas a base de lantanídeos, com estrutura do tipo ABO_3 (CELA, 2009).

2.1.4.2 Eletrólito

A principal função do eletrólito é a transferência dos ânions (FLORIO et al., 2006). Para que essa transferência aconteça, o eletrólito deve apresentar fases estáveis, compatibilidade química e de coeficiente de dilatação térmica com os demais componentes da célula, elevada densidade para impedir a passagem de gases e resistência mecânica (FLIORIO, et al; 2004).

2.1.4.3 Anodo

A principal função do anodo é a oxidação do gás combustível (FLORIO, et al.; 2006). Comumente é formado por Ni-Cerâmica, essa junção de materiais é proposta para aumentar sua estabilidade.

2.1.4.4 Selantes e Interconectores

Os selantes e interconectores são usados apenas para PaCOS de geometria planar. A procura de materiais apropriados para sua fabricação são atualmente os maiores desafios na produção dessa tecnologia limpa.

Os interconectores (cerâmicos ou metálicos) que são os dispositivos responsáveis pelo contato elétrico entre as células unitárias (conectar eletricamente o anodo de uma célula unitária ao catodo da outra) e a distribuição dos gases nos eletrodos das PaCOS (TARÔCO, 2009; BENJAMIM, et al., 2002). O maior desafio na produção desse componente é o processamento da cromita de lantânio, isso acontece devido a evaporação do cromo (Cr) quando submetido a altas temperaturas, fazendo com que o material não tenha uma boa densificação (HAILE, 2003).

O selante tem o papel de unir mecanicamente cada unidade que for adicionada, podendo assim ser solicitado diversas vezes em uma única célula e também deve ter alto poder de estanqueidade, ou seja, impedir o vazamento de gás. O desafio na produção de selantes é conseguir reunir em um único material as solicitações a seguir:

1. Apresentar boa molhabilidade e viscosidade para facilitar a sua fixação nas superfícies;
2. Apresentar α específico de compatibilidade com os demais componentes da PaCOS;
3. Ser inerte para não interagir com os demais componentes da PaCOS;
4. Ter boas propriedades mecânicas quando submetidos a tratamentos térmicos cíclicos.

Segundo SINGHAL e KENDALL (2004), a selagem mais comum é feita usando-se elevadas temperaturas, e para tal, os materiais mais indicados seriam vidros e vitrocerâmicas. A selagem quando feita por esse tipo de material apresenta a vantagem de poder operar em temperaturas elevadas e tem suas tensões reduzidas uma vez que possuem larga faixa de α (LEY, et al.; 1996).

2.2 Vidros

2.2.1 Definição

Para NAVARRO (1991), os vidros são substâncias termodinamicamente metaestável, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e variadas, e tecnologicamente com propriedades e aplicações muito diversas. A falta de ponto de fusão em uma temperatura definida é outra característica que é própria desse material amorfo. Segundo MONTEDO (2005), os materiais vítreos têm um intervalo de fusão e que por esse motivo é introduzido o conceito de temperatura de transição vítrea.

O evento pode ser explicado tomando-se com base a figura 5.

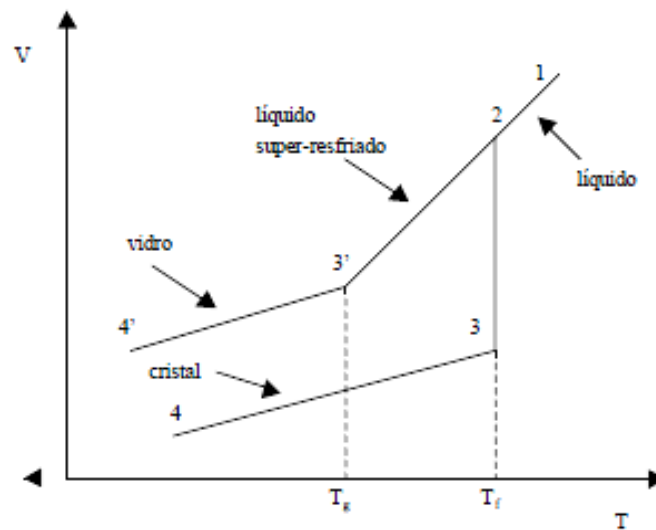


Figura 5 – Curva da T x V para materiais cristalinos e amorfos

O trecho 2-3' explica a natureza amorfa dos materiais vítreos, o que ocorre é um resfriamento muito rápido não havendo tempo para que o material se ordene e torne-se cristalino. A partir desta temperatura de transição vítrea, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino (trecho 3'-4').

Pode-se dizer que o motivo pelo qual a solidificação de um material em um estado vítreo ocorre, é o contínuo aumento da viscosidade produzido durante seu resfriamento, impedindo a formação de uma rede cristalina por meio do agrupamento ordenado de seus átomos (NAVARRO, 1991). A temperatura de transição vítrea representa, então, o limite entre o estado viscoplástico e o estado sólido (rígido) de um corpo vítreo, independente de sua composição química (MONTEDO, 2005).

Portanto, a uma temperatura superior a T_g o material vítreo é deformável e abaixo desta, ele é mecanicamente rígido e frágil. Desta forma, a T_g passa a ter um importante papel tecnológico no processamento do material (MONTEDO, 2005).

2.3 VitroCerâmicas

2.3.1. Definição

Vitrocerâmicas são materiais sólidos policristalinos contendo, normalmente, certa quantidade de fase vítrea residual, preparados a partir de composições do vidro precursor (fritas) específicas para essa finalidade e que foram submetidos a um processo controlado de cristalização para obtenção de propriedades finais específicas (MONTEDO, 2005).

A viabilidade do uso de vitrocerâmicas, em larga escala, esteve fortemente ligada com a descoberta de agentes nucleantes (TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , SnO_2 , V_2O_5 e Cr_2O_3) (PANNHORST, 1995) e a possibilidade de formação de novas fases com características desejadas (A negativo e resistência ao choque térmico) usando-se apenas tratamentos térmicos, sendo os mais comuns o revenimento e o recozimento.

2.3.2. Sinterização

Na seqüência o uso desse material pode ser intensificado com a utilização da técnica de sinterização pela tecnologia do pó das fritas, pois adotando-se essa rota de produção pode-se controlar e formar fases específicas, bem como, as propriedades finais desejadas

A sinterização é um processo termodinamicamente ativado que acontece abaixo da temperatura de fusão do principal componente, podendo ser simultâneo com a compactação, onde acontece a densificação do material pelo mecanismo de transporte de massa em nível atômico (ACCHAR, 2006). A sinterização ou tratamento térmico é uma etapa de extrema importância quando se deseja a obtenção de materiais vitrocerâmicos. Neste caso, deseja-se que a sinterização tenha sido completa ou esteja bem adiantada para que se comece a cristalização. Pois só assim é possível garantir as propriedades mecânicas (densificação) da composição pretendida.

A produção de vitrocerâmicas por esse processo traz avanços no sentido de conseguir uma boa reprodutibilidade a partir de baixos custos de investimento (RABINOVICH, 1985).

2.3.3. Cristalização

A cristalização dos materiais vitrocerâmicos, também conhecida como devitrificação, é o fenômeno no qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável (MONTEDO, 2005). Essa etapa é de extrema importância, pois nela há a formação de fases específicas que proporcionaram a composição suas propriedades. Entre elas: estabilidade química e coeficiente de dilatação térmico.

2.3.4. Principais Características dos Vitrocerâmicas

Segundo MONTEDO (2005), as propriedades dependem das propriedades físicas, químicas, da forma e tamanho das partículas, distribuição e fração volumétrica das fases presentes. No entanto, de forma geral, os materiais vitrocerâmicos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades:

1. Alta tenacidade;
2. Altas resistências à flexão, à abrasão e ao risco;
3. Ampla faixa de coeficientes de dilatação térmica, podendo mesmo alcançar valores negativos, conferindo resistência ao choque térmico;
4. Alta resistividade elétrica;
5. Alta resistência química (dependendo fortemente da composição química);
6. Podem ser facilmente coloridos;
7. Podem ser opacos ou até mesmo transparentes, dependendo do tamanho dos cristais.

O quadro 3 apresenta algumas propriedades físicas e tecnológicas de materiais vitrocerâmicos e vítreos.

Quadro 3 - Propriedades físicas e tecnológicas de vitrocerâmicos e vidros (LEONELLI et al., 1998).

Propriedades	Vitrocerâmicas		Vidros
	Convencional	Neoparies	
<i>Densidade (g.cm⁻³)</i>	2,4 – 3,6	2,7	2,4
<i>Resistência à flexão (MPa)</i>	80 - 300	51	56-70
<i>Resistência a compressão (MPa)</i>	-	12 – 56	-
<i>Módulo de elasticidade (GPa)</i>	70-180	52	70
<i>Dureza mohs</i>	8	> 5	5
<i>Resistência a abrasão (PEI)</i>	IV	V	II
<i>Tenacidade, K_{IC} (MPa.m^{1/2})</i>	1,5 – 3,0	1,8	0,6
<i>Calor específico (cal.g⁻¹.°C⁻¹)</i>	-	0,19	-
<i>α(10⁻⁶. °C⁻¹)</i>	-1,5 a 12	6,2	7 – 9
<i>Absorção d'Água (%)</i>	1 – 5	< 1	-

2.3.5. Principais Aplicações das Vitrocerâmicas

As aplicações das vitrocerâmicas estão intimamente relacionadas à sua composição química inicial e tratamentos térmicos posteriores para formação de fases específicas.

Quadro 4 – Sistemas vitrocerâmicos de maior interesse comercial (BEALL, 1984)

Sistemas	Fases cristalinas	Principais características
Li₂O-Al₂O₃-SiO₂	Soluções sólidas de eucryptita-β e espodumênio-β	Coefficiente de dilatação térmica muito baixo
Li₂O-SiO₂	Dissilicato de lítio	Capacidade de ataque fotoquímico
K₂O-MgO-Al₂O₃ – SiO₂ - F	Fluormica	Facilmente moldável
MgO-Al₂O₃-SiO₂	Cordierita e cristobalita	Boas propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Na₂O-Al₂O₃-SiO₂	Nefelina	Altas propriedades mecânicas
CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂	Wollastonita, diopsita	De baixo custo, obtido de resíduos industriais.

MONTENDO (2005), fez um levantamento e afirma que dentre os maiores sucessos comerciais das aplicações dos materiais vitrocerâmicos podem-se citar: Pyroceram, Vision, Ceradur, Jena 2000 (PANNHORST, 1995); Narumi, Cercor, Macor, Dicor (BEALL, 1986); Zerodur (HAUG et al., 1995); Ceran-Top-System, Ceran e Robax (BORENS et al., 1995).

Segundo ZANOTTO (2011), o sistema LAS é particularmente promissor, pois ele tem elevado valor comercial, sendo que os produtos mais rentáveis são utensílios domésticos sujeitos a ciclos de choques térmicos como painéis e placas de aquecimento para fogões (cooktop). No entanto, esses materiais possuem outras aplicações mais sofisticadas, tais como espelhos de telescópios, janelas térmicas para lareiras e componentes eletrônicos.

2.3.6. Sistemas Vitrocerâmicos a Base de Lítio

As vitrocerâmicas do sistema aluminossilicato de lítio apresentam um baixo coeficiente de dilatação térmica, tendo como fases finais solução metaestável de quartzo- β ou fases estáveis das fases espodumênio- β e eucripitita- β (STRNAD, 1986).

Os principais agentes nucleantes desses sistemas vitrocerâmicos são TiO_2 e ZrO_2 . A utilização deles tem a vantagem de reduzir a temperatura do vidro base no vitrocerâmico (PANNHORST, 1995).

2.3.6.1. Vitrocerâmica Baseada no Sistema LAS

O sistema vitrocerâmico LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) apresenta uma larga faixa de composição em que se pode formar fases que possuem como característica um baixo α , como pode-se perceber na figura 6.

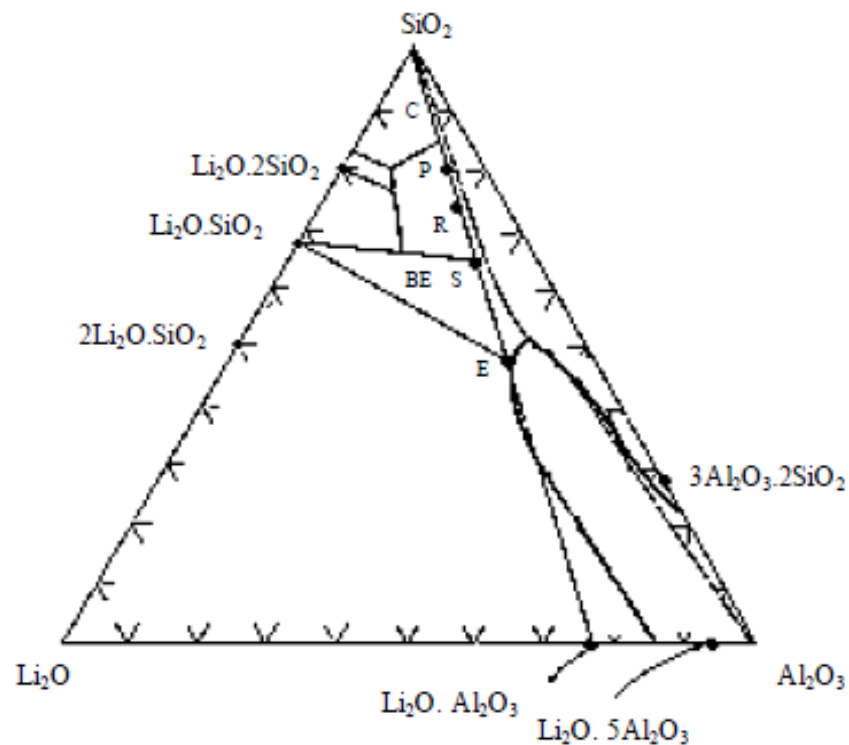


Figura 6 – Diagrama de fases do Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: E - eucryptita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$); S - espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$); R - ortoclásio de lítio ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$); P - petalita ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.8\text{SiO}_2$); BE - espodumênio- β_{ss} ($\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4-10\text{SiO}_2$); C - cristobalita (SiO_2) (SACMI, 1986)

Foi descoberto que o ZrO_2 é um eficiente agente nucleante neste sistema. Além disso, a utilização de ambos tem a vantagem de reduzir a temperatura da transformação do vidro base no vitrocerâmico (PANNHORST, 1995). E quando adiciona-se 2% molar de ZrO_2 , cristais muito finos (≤ 100 nm) podem ser obtidos.

2.3.6.2. Vitrocerâmica Baseada no Sistema LZS

O sistema vitrocerâmico LZS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$) é bastante requisitado por ser considerado um sistema de fácil sinterização. Isso acontece pois apenas há a formação de duas fases cristalinas: dissilicato de lítio e o silicato de zircônia (LEONELLI, et al.; 1998).

Segundo OLIVEIRA (1997), o principal atrativo desse sistema está relacionado com a presença do ZrO_2 que confere uma redução no coeficiente de dilatação térmica do vidro, aumento da densidade, grande aumento da durabilidade, aumento da microdureza e uma notável tendência à cristalização em virtude de sua alta densidade.

2.3.6.3. Vitrocerâmica Baseada no Sistema LZAS

O sistema LZAS foi proposto com a intenção de reunir as excelentes propriedades dos sistemas LAS e LZS, ou seja, baixo coeficiente de dilatação térmico, boa durabilidade química e fácil sinterização.

Uma alternativa para obtenção do sistema LZAS é a adição de alumina (Al_2O_3) no sistema LZS, já que poderia formar-se a fase cristalina espodumênio- β ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$). A adição da alumina pode ser direta com adição do óxido ou ainda pode ser proveniente de algum mineral. A obtenção da alumina proveniente do espodumênio natural é apreciável uma vez que além da alumina o mineral tem em sua composição óxidos fundentes que abaixam a temperatura de fusão do sistema.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos obtenção, conformação e caracterização utilizados no estudo estão representados na figura 7.

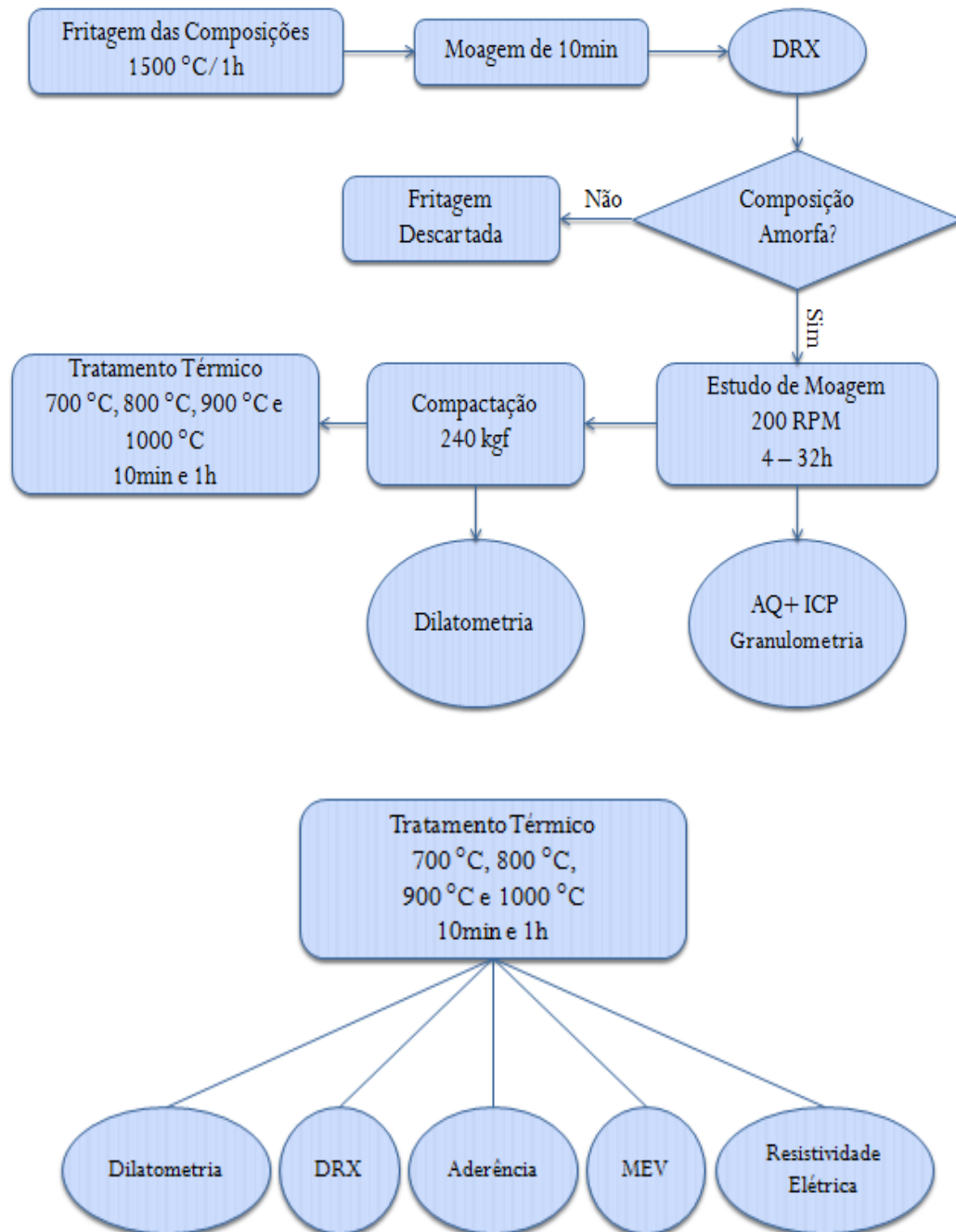


Figura 7. Fluxograma do procedimento experimental da pesquisa

3.1. Obtenção das Fritas

3.1.1. Matérias-Primas Utilizadas

As composições propostas neste trabalho foram obtidas com os compostos inorgânicos de pureza analítica (PA) e o mineral espodumênio é proveniente da Região de Parelhas no Rio Grande do Norte. Suas composições químicas são indicadas no quadro 5.

Quadro 5 – Composição química das matérias-primas

Matéria-Prima	Composição Química (% em massa)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Carbonato de Lítio	0,1	0,1	0,0	40,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,7
Espodumênio	76,12	21,11	0	4,2	1,4	1,16	0	0	0,6	0
Quartzo	99,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Silicato de Zircônio	32,6	0,5	65,6	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6

Para a realização do estudo adotou-se a composição LZS como referência e as demais composições foram obtidas pela substituição parcial de ZrO₂ pela Al₂O₃ presente no espodumênio.

Quadro 6 – Quantidade de matéria-prima para obtenção das fritas

Matéria-prima	Composição (% em massa)			
	LZS	LZAS10%	LZAS20%	LZAS30%
Carbonato de lítio	24,5	23,2	21,7	20,3
Espodumênio	-	10,2	22	33,5
Quartzo	48,8	44,8	39,8	34,9
Silicato de zircônio	26,7	21,8	16,5	11,3

3.1.2 Processo de Fritagem

Cada matéria-prima foi devidamente pesada em balança analítica para a obtenção de 30 g de cada composição, em seguida foram colocadas em cadinhos de alumina e levados ao forno, cada composição foi aquecida até uma temperatura de 1500 °C a uma taxa de 10 °C/min e quando atingido a temperatura pretendida permaneceu por 1h para garantir a homogeneização e viscosidade adequada para o vazamento. Depois de permanecer nesse patamar, o material fundido foi submetido ao choque térmico em água para obtenção das fritas.

3.2. Técnicas de Caracterização Empregadas nas Fritas

3.2.1. Moagem e Tamanho de Partículas

Cada composição de frita foi moída a úmido em moinho de alta energia vertical usando-se cadinho e bolas esféricas de alumina e uma rotação de 200 RPM. Fez-se nessa etapa um estudo da eficiência da moagem na composição LZAS20%, onde o tamanho médio das partículas foi determinado por um Analisador de Tamanho de Partículas de Varredura a Laser, CILAS 920L.

3.2.2. Difratoograma de Raios-X (DRX) das Fritas

Cada composição de frita foi submetida à análise de DRX para comprovar seu caráter amorfo. O aparecimento de fases cristalinas nesta etapa evidenciaria um processo de fritagem ineficiente, bem como, poderiam mascarar os resultados dos tratamentos térmicos os quais as fritas seriam submetidos posteriormente. A varredura feita foi no intervalo de ângulo 2θ entre 2 e 90° com step time de 0,02° em um difratômetro de raios X da Shimadzu.

3.2.3. Análise química

Cada composição de frita e as matérias-primas para sua obtenção tiveram suas composições determinadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), modelo XRF-1800 da marca Shimadzu. A técnica de FRX tem uma limitação de não detectar espécies atômicas muito pequenas como é o caso do lítio, para tal, a técnica usada foi a de ICP-MS.

A somatória das duas técnicas vai proporcionar a composição química das fritas depois da moagem, apontando algum tipo de possível contaminação pelo cadinho e/ou bolas caso ela apresente alguma alteração da composição mássica original.

3.2.4. Confecção dos Corpos de Prova

As composições das fritas foram prensados em uma prensa uniaxial e submetidos a uma carga de 240 kgf, adquirindo assim a forma de uma matriz cilíndrica de 5 mm de diâmetro e 4 mm de espessura para os testes de difração de raio X e dilatométrica. Enquanto que para a medição da resistividade elétrica utilizou-se a matriz cilíndrica com diâmetro de 2,5 cm e altura variando entre 2-3 mm.

3.2.5. Dilatometria das Fritas

Cada composição de frita foi submetida ao teste de dilatométrica para determinação da sua temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de amolecimento dilatométrico (T_m) e do coeficiente de dilatação térmica. Depois de moído e prensado o pó foi analisado em um dilatômetro NETZSCH modelo DIL 402C, com taxa de aquecimento de $7,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.3. Tratamento Térmico

Para a obtenção de vitrocerâmica é necessário que seja feito um tratamento térmico visando uma cristalização parcial dos componentes que eram totalmente amorfas. Para conseguir mapear o comportamento de cada composição durante a sinterização as queimas foram feitas nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000 $^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Depois de atingido as temperaturas propostas os patamares adotados foram de 10min e de 1h para que se possa estabelecer a influência do tempo no processo de sinterização e formação de fases. Em todos os casos após atingidas as variáveis temperatura e tempo as amostras são retiradas do forno e colocadas em contato com o ar rapidamente com o intuito de paralisar a sinterização para que o estudo não seja mascarado.

3.4. Técnicas de Caracterização Empregadas nas Amostras Sinterizadas

3.4.1. Comportamento do Material Durante a Sinterização

3.4.1.1. Porosidade

A porosidade de cada uma das amostras pôde, então, ser calculada da seguinte forma:

$$PA = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \quad (1)$$

Onde: Pa = Porosidade Aparente;

Mu = Massa do corpo úmido de teste;

Ms = Massa do corpo de prova seco;

Mi = Massa do corpo imerso do Teste.

3.4.2. Dilatometria das Amostras Tratadas Termicamente

O objetivo de realizar a análise dilatométrica também nas amostras tratadas termicamente é para determinação do seu coeficiente de dilatação térmica linear (α). Isso acontece pois o α é um dos principais parâmetros para a escolha de um selante adequado, uma vez que a dilatação de todos os componentes de uma pilha a combustível de óxido sólido devem ser bem aproximados.

3.4.3. Difratoograma de Raio-X das Amostras Tratadas Termicamente

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas pela técnica de DRX para identificação das fases formadas em função da temperatura de sinterização e da composição. A análise foi realizada no intervalo de ângulo 2θ entre 2 e 90° com step time de $0,02^\circ$ em um difratômetro de raios -X da Shimadzu.

3.4.4. Teste de Aderência

Cada composição das fritas foi dispersa em álcool etílico para que houvesse a formação de uma fase aquosa. Esta dispersão foi aplicada sobre um substrato de alumina. Na sequência as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura superior a temperatura máxima de cristalização, para as composições investigadas adotou-se 900°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar de 30min, seguido de resfriamento dentro do forno.

O teste de aderência em alumina é importante, pois podemos comparar a eficiência da selagem da vitrocerâmica em um material com alta densidade e com baixo coeficiente de dilatação térmica ($6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Estes dois fatores são extremamente importantes para a seleção de um bom selante. (ROGÉRIO, 2010)

3.4.5. Análise Microestrutural

As análises microestruturais foram realizadas por duas vezes durante o estudo da cristalização das fritas. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita nas amostras cilíndricas após os tratamentos térmicos para a cristalização que permitiu evidenciar, dentre outras coisas, a forma, tamanho e distribuição das fases presentes. A microscopia ótica foi realizada para verificação do teste de aderência entre as composições dos pós das fritas e a alumina.

A preparação das amostras aconteceu da mesma maneira: embutimento, lixamento em lixas d'água (400, 600, 1000), polimento com pasta de diamante (1 e 0,5 μm) e ataque químico com uma solução de ácido fluorídrico (HF) a 2% por 25 segundos.

3.4.6. Resistividade Elétrica

As análises de resistência elétrica foram feitas em um eletrômetro de marca Keithley no intervalo de temperatura entre 500 e 900°C. Cada amostra com 2,5 cm de diâmetro e 2-3 mm de espessura, que depois da compactação foram tratadas termicamente a uma temperatura superior a temperatura de cristalização das mesmas que é aproximadamente de 900 °C. (MONTEDO, 2005) O patamar utilizado foi de 10 min para a homogeneização da amostra, seguido de resfriamento fora do forno.

A resistividade das composições foi determinada com o auxílio da seguinte equação:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

Onde: R = Resistência Medida
 ρ = Resistividade elétrica
 l = Comprimento
 A = Área da seção transversal da amostra

Sendo a condutividade o inverso da resistividade, tem-se:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Tendo-se como base o sistema LZS estudou-se o efeito da substituição do ZrO_2 pela Al_2O_3 para formação do sistema LZAS com a intenção de usá-lo como selante de pilhas à combustível do tipo óxido sólido.

Levando-se em consideração a seqüência de atividades desenvolvidas neste trabalho e os resultados obtidos, as conclusões são apresentadas a seguir:

1. A composição da amostragem de espodumênio natural utilizada no estudo é bastante diferente da apresentada na literatura. Contendo um percentual inferior de óxido de lítio e alumina e um percentual maior de óxido de silício e fundentes;
2. A moagem de alta energia é eficiente quanto a proporcionar a quebra da frita (conseguiu-se um pó com granulometria de 3 μm em apenas 4 horas de moagem).
3. A substituição parcial ZrO_2 pela Al_2O_3 de forma geral abaixa a T_g e a T_s ;
4. A substituição parcial ZrO_2 pela Al_2O_3 diminuiu o coeficiente de dilatação térmica, deixando-o mais afastado do ideal que seria de $12,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ até $10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$;
5. Todas as composições apresentaram condutividade elétrica satisfatória para uso como selante;
6. O LZAS para todas as composições conseguiu aderir ao material solicitado sem que houvesse defeitos mecânicos das amostras, mostrando assim seu desempenho satisfatório em condições reais de trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes temas para posterior investigação:

1. Ajustar a composição do vitrocerâmico, de tal forma a deixar o CDT mais próximo da dos outros componentes de uma PaCOS;
2. Investigar com maior profundidade a cinética de cristalização;
3. Investigar a influência de um tratamento térmico baseado em duas etapas (em um mesmo ciclo térmico) sobre as propriedades finais do material, primeiramente fundindo o material acerca de 950-980°C (para reduzir ao máximo a porosidade) e, posteriormente, cristalizando a cerca de 800-850°C (para provocar a formação das fases cristalinas espodumênio- β_{ss} e silicato de zircônio);
4. Produção de uma fita cerâmica com o sistema LZAS para aplicação como selante.

REFERÊNCIAS

- ACCHAR, W. . *Materiais Cerâmicos:Caracterização e aplicações..* Natal: Editora Da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- AMADO, R. S. de et al. *Resumos da 26° Reunião da Sociedade de Química, Poços de Caldas, Brasil, 2003.*
- BEALL, G.H. *Glass-Ceramics.* In: BOYD, D.C.; MACDOWELL, J.F. *Advances in Ceramics.* Columbus, The American Ceramic Society, Inc., 1986, v. 18, p. 157-173.
- BENJAMIM, T. G., et al., *Handbook of Fuel Cell Performance*, 6° ed., Morgantown WV, 2002.
- BORENS, M. et al. *Transparent and Tinted Glass Ceramics for Household Appliances.* In: BACH H. *Low Thermal Expansion Glass Ceramics.* Germany, Springer, Cap. 3, p. 51-106, 1995.
- CELA, B., *Síntese de caracterização de NiO-CGo para anodo e eletrólitos sólidos a base de céria para SOFC.* Dissertação apresentada ao PPgCEM-UFRN. Natal, 2009.
- FERGUS, J. W., *Journal of Power sources.* Pp 147, USA, 2005.
- FLORIO, D. Z. de et al., “Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxidos sólidos “. *Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n.5, Outubro de 2007.*
- FLORIO, D. Z. de et al., *Fabricação e testes de célula a combustível de óxido sólido suportada no anodo.* 17° CBECIMat. Foz do Iguaçu, Novembro de 2006.
- FLORIO, D. Z., et al., “Materiais cerâmicos para células a combustível”. *Revista Cerâmica*, v. 50. Pp 275-410, 2004.
- FUEL CELL HANDBOOK. *Science applications International Corporation, By Eg e Services.* November, 2004.
- HAILE, S. M., “Fuel cell materials and components”. *Acta Materialia* v. 51, pp. 5981-6000. 2003.
- HAUG, R., *Zerodur – A Low Thermal Expansion Glass Ceramic for Optical Precision Applications.* In: BACH H. *Low Thermal Expansion Glass Ceramics.* Germany, Springer, Cap. 4, p. 107-214, 1995,
- HUIJSMANS, J.P.P.; VAN BERKEL, F.P.F.; CHRISTIE, G.M. *Intermediate temperature SOFC - a promise for the 21st centur y.* *Journal of Power Sources*, v. 71, n. 1-2, p. 107-110, 1998.

- KORDESCH, K; SIMADER, G. Fuel cells and their applications. V. 1, New York: Cambridger, 1996.
- LEONELLI, C., et al., Application of Glass-Ceramic to Ceramic Tile Industry. Proceedings of the 100th Acers, Annual meeting, Cincinnati, may. 1998.
- LEY, K. L., et al., Glass-ceramic sealants for oxide fuel cells. Pp-1989-1493, 1996.
- MONTEDO, O. R. K.; Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZAS. Tese apresentada ao PPgCEM-UFSC, Florianópolis, 2005.
- NAVARRO, J.M.F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. El Vidrio. 2a ed., Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, p. 47-123 1991.
- NIELSEN, K. A., et al. Glass composite seals SOFC application”. Journal of the European Ceramic Society v. 27, pp. 1817-1822, 2007.
- OLIVEIRA, A.P.N. de., Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetrivetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Tese de Doutorado apresentada a Università Degli Studi di Modena, Modema, 1997.
- PANNHORST, W. Overview. In: BACH H. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. Germany, Springer, Cap. 1, p. 1-12 1995.
- RABINOVICH, E.M. Review – Preparation of glass by sintering. Journal of Materials Science, n. 391, p. 4259-4297. 1985.
- ROGERIO, A., “Caracterização de Vidros Niobofosfatos para aplicação em selagem em célula a combustível de óxido sólido”. Dissertação apresentada ao IPEN. São Paulo, 2010.
- SACMI. Dalla Tecnologia alle Macchine ai Forni per la Piastrella SACMI. Editora SACMI S.p.a. Imola, PP 390, 1986.
- SIMWONIS, D. THULEN, H. DIAS, F. J. NAOUMIDIS, A. SOUTVER, D. MATER, J. Proc. Tech. v. 107, pp 92, 1999.
- SINGHAL, S. C., “Advances in solid oxide fuel cell technology”. Solid State Ionics, v 135, pp 305-313, 2000.
- SINGHAL, S. C., Solid Oxide Fuel Cells VI, The Electrochemical Society, Inc. Pennigton, NJ, USA, pp 39-47, 1999.
- STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E. “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of na environmentally clean and efficient source of energy”, Renewable and Sustainable Energy Reviews v. 6. Pp 437-439, 2002.
- STRNAD, Z. Characteristics of glass-ceramic materials. Glass-Ceramic Materials. Revista Elsevier, PP 268, 1986.

TARÔCO, H. A., et al., Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). Revista Química Nova. v. 32, São Paulo, 2009.

TIETZ, F., “Thermal Expansion of SOFC Materials”, Ionics v.5, PP 129-139, 1999.

WINKLER, W., Thermodynamics, In: High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Science, SINGHAL, S. C., KENDALL, K., U.K., pp. 53-82, 2004.

YOKOKAWA, H., et. al ., “Recent developments in solid oxide fuel materials”. Fuel Cells, v.1, pp 117-122, 2001.